

Комплексные (координационные) соединения (А.Вернер, 1893г) образуются при координации ионов или молекул атомом (ионом) хим. элемента. Включают центральный атом (ион) (комплексобразователь) и лиганды, образующие внутреннюю координационную сферу. Ионы, не вошедшие во внутреннюю координационную сферу, составляют внешнюю координационную сферу.

Комплексообразователи - переходные металлы (d-элементы) и их ионы: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} Cr, Mn.

Лиганды - молекулы с неподеленной парой электронов (H_2O , CO, NH_3 , NO), и анионы (Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_2^-)

Координационное число - число мест во внутренней сфере комплекса, занятое лигандами. Характерные КЧ - 2,4,6,8 (обычно в 2 раза выше степени окисления комплексобразователя).

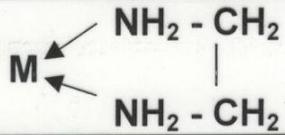
Дентатность лиганда - число мест, занимаемое лигандом.

Монодентантные - NH_3 , H_2O , Hal^- , CN^-

Бидентантные - CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов, составляющих его ионов.

Классификация комплексов

название	лиганд	примеры
Аквакомплексы	H_2O	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$
Аммиакаты	NH_3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$
Гидроксокомплексы	OH^-	$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
Ацидокомплексы	анионы	$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
Циклические или хелатные комплексы	полидентатные лиганды	
Катионные		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
Анионные		$\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
Смешанные		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot [\text{Re}(\text{CN})_8]_3$
Нейтральные		$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Номенклатура комплексных соединений

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ - пентакарбонилжелезо

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ - хлорид диамминсеребра (I)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - катион диамминсеребра (I)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ - хлорид

дихлоротетраамминплатины (IV)

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат (II) калия

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ - тетрахлороаурат (III) водорода

$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ - тетрахлороплатинат (II) -ион

Природа химической связи в комплексных соединениях

Координационная (донорно-акцепторная) связь возникает за счет неподеленной электронной пары лиганда (донор) и свободной орбитали центрального атома (акцептор).

	3d					4s	4p		
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Zn ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

sp³ - гибридизация
тетраэдр

	5d					6s	4p		
Pt	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			
Pt ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	

dsp² - гибридизация
плоский квадрат

	5d					6s	4p		
Pt	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			
Pt ⁴⁺	↑↓	↑↓	↑↓						
[Pt(NH ₃) ₆] ⁴⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

d²sp³ - гибридизация
октаэдр

	4d					5s	5p		
Ag	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
Ag ⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		

sp - гибридизация
линия

	3d					4s	4p		
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑			
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓			
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			

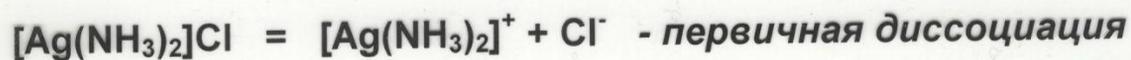
	3d					4s	4p		
Cr*	↑↓	↑↓	↑↓						
Fe*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
Ni*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				

Cr(CO)₆ - октаэдр, d²sp³ - гибридизация,
 Fe(CO)₅ - тригональная бипирамида, dsp³ - гибридизация,
 Ni(CO)₄ - тетраэдр, sp³ - гибридизация.

Устойчивость комплексных соединений в растворах.

В р-рах ионные комплексы диссоциируют *ступенчато*.
Первичная диссоциация с отщеплением внешнесферных ионов протекает практически нацело.

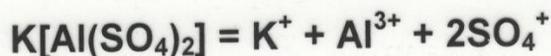
Вторичная диссоциация с распадом внутренней сферы протекает обратимо.



Константа нестойкости комплекса - константа равновесия вторичной диссоциации

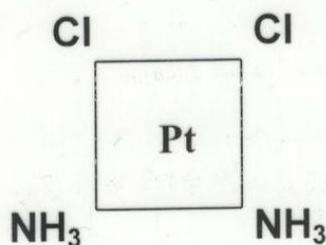
$$K_{\text{нест}} = [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Двойные соли (комплексы с неустойчивой внутренней сферой) диссоциируют практически нацело:



Изомерия комплексных соединений.

Цис-изомер



транс-изомер

